



سنتز ترکیب ایتریم کلسیم بورات به روش واکنش حالت جامد تک مرحله‌ای و مشخصه‌یابی ساختاری آن

سمیه سلگی^۱، مجید جعفر تفرشی^{۱*}، مرتضی ساسانی قمصری^۲

۱- دانشکده فیزیک، دانشگاه سمنان، سمنان

۲- پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده فوتونیک و فناوری‌های کوانتومی، تهران

(دریافت مقاله: ۹۷/۱۱/۳، نسخه نهایی: ۹۸/۲/۲۱)

چکیده: ایتریم کلسیم بورات $Y_2CaB_{10}O_{19}$ (YCB) یک ترکیب جدید از خانواده خاکی نادر- بورات با قابلیت استفاده در کاربردهای اپتیک غیرخطی است. در این پژوهش، سنتز ترکیب YCB به روش واکنش حالت جامد بررسی شد. سنتز بر خلاف روش مرسوم فرایند دو مرحله‌ای در بورات‌ها، طی یک فرایند گرمایی تک مرحله‌ای صورت گرفت، که از نظر کاهش مدت زمان و هزینه تمام شده سنتز اهمیت ویژه‌ای دارد. ساختار پودر تولید شده توسط پراش پرتو ایکس و تحلیل داده‌ها توسط نرم افزار فول پروف بررسی شد. به این ترتیب، ساختار ششگوشی با گروه فضایی $P6_3/m$ تایید و زاویه بین پیوندها تعیین شد. تشکیل پیوندهای اتمی و شکل‌گیری گروه آنیونی توسط طیف‌سنجی رامان بررسی شد. نتایج تشکیل واحدهای ساختاری BO_3 و BO_4 را تایید می‌کند. ریخت ظاهری نمونه توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی بررسی شد.

واژه‌های کلیدی: ترکیبات خاکی نادر- بورات؛ ترکیبات $R_2CaB_{10}O_{19}$ ($R=Rare\ earth$)؛ ایتریم کلسیم بورات $Y_2CaB_{10}O_{19}$ (YCB)؛ واکنش حالت جامد؛ پراش پرتو ایکس؛ طیف سنجی رامان.

مقدمه

کلی $R_2CaB_{10}O_{19}$ (R : خاکی نادر) کشف شدند [۵، ۶]. نخستین عضو این گروه، $LaCaB_{10}O_{19}$ (LCB) دارای ساختار تک میل و گروه فضایی C_2 است. LCB به صورت تک بلور، از نظر شیمیایی و مکانیکی پایدار و همچنین غیرنرم‌دوست (Non-hygroscopic) است [۵-۸]. ویژگی‌های اپتیک غیرخطی LCB نیز عالی گزارش شده است. این بلور پاسخ هماهنگ دومی دوبرابر (KDP) نشان داده و آستانه تخریب لیزری آن $10-11.7\text{ GW/cm}^2$ است [۶-۱۰]. مشخصه‌های ساختاری، ویژگی‌های مکانیکی و اپتیکی بلور LCB در جدول ۱ خلاصه شده است. LCB تنها عضو این خانواده است که بطور گسترده بررسی شده است [۵-۱۳] و گزارش‌چندانی پیرامون دیگر اعضای این خانواده وجود ندارد. ایتریم کلسیم بورات، با فرمول شیمیایی $Y_2CaB_{10}O_{19}$ (YCB)

ترکیبات بورات مواد ارزشمندی در زمینه اپتیک غیرخطی بویژه در کاربردهای لیزری از طریق خودتولیدی هماهنگ دوم هستند [۱]. آن‌ها مواد نویدبخشی در ناحیه فرابنفش (UV) و فرابنفش عمیق (DUV) بشمار می‌روند، زیرا در آن ناحیه طیفی شفاف هستند، آستانه تخریب اپتیکی بالایی دارند و پاسخ هماهنگ دوم مطلوبی نشان می‌دهند [۲، ۳]. ترکیبات خاکی نادر- بورات بدلیل شفافیت بالا در ناحیه فرابنفش عمیق، گاف انرژی بزرگ، پایداری مکانیکی و شیمیایی و همچنین آستانه تخریب اپتیکی بالا توجه ویژه‌ای را در زمینه ارتباطات مخابراتی از طریق فیبرهای نوری، کاربردهای پزشکی و اپتیک غیر خطی به خود جلب کرده‌اند [۲-۴]. از حدود سال ۲۰۰۰، خانواده جدیدی از خاکی‌های نادر- بورات با فرمول

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۲۱۵۹۳۱۲۲، نمابر: ۰۲۳۳۱۵۳۳۲۴۹، پست الکترونیکی: mtafreshi@semnan.ac.ir

جدول ۱ برخی مشخصه‌های ساختاری و اپتیکی تک بلور LCB و YCB.

بلور	ساختار / گروه فضایی / گروه آنیونی	ضریب شکست در nm ۱۰۶۴	لبه جذب در گستره فرابنفش (nm)	کوتاه ترین طول موج SHG	آستانه تخریب لیزری (GW/cm ²)	ضریب غیر خطی موثر (Pm/V)	ریز سختی (Mohs)
LCB	C ₂ / تک میل / B ₅ O ₁₂	۰٫۰۵۳	۱۹۰	۲۸۸nm	10-11/7	۱٫۰۵	6.5
YCB	C ₂ / تک میل / B ₅ O ₁₂		۱۹۰		10/5		7

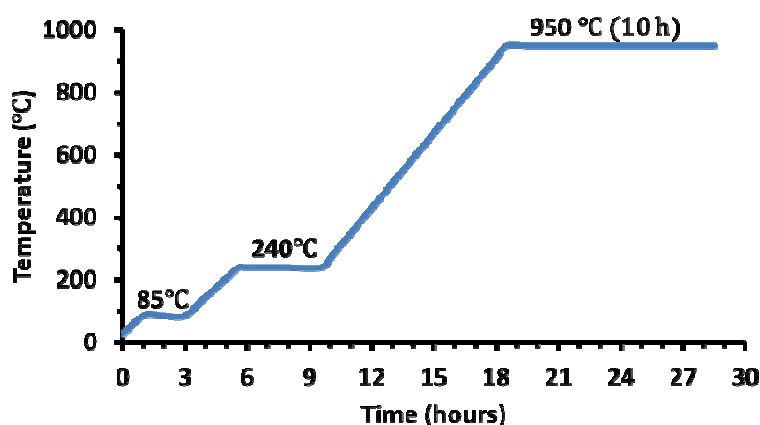
عضو دیگر این خانواده است که می‌تواند بعنوان یک ماده غیرخطی بکار رود. کومار و همکارانش [۱۴] برای نخستین بار گزارشی پیرامون تهیه و مشخصه‌یابی ترکیبات بورات منتشر کردند و در آن ساختار بلوری تک میل و گروه فضایی C₂ را برای این ترکیب جدید پیشنهاد کردند. آن‌ها همچنین در گزارش دیگری پاسخ هماهنگ دوم این ماده را معادل LCB گزارش کرده و مزیت آن را استحکام مکانیکی و آستانه تخریب لیزری بالاتر بیان کردند [۱۰] (جدول ۱). این پژوهشگران از روش سنتز دو مرحله‌ای که در آن مدت زمان نگهداری مواد در کوره نزدیک به ۳۴ ساعت است استفاده کردند. سنتز مواد اولیه خاکی نادر- بورات بطور کلی مشکل و پرهزینه است.

پژوهش‌های متعددی سنتز YCB در دمای بالا و یا فرایند-های گرمایی دومرحله‌ای را پیشنهاد می‌کنند [۴] و این دلیل نبود گزارش‌های بیشتر در مورد این ترکیب و دیگر اعضای خانواده است. با این حال، پژوهشگران بسیاری در جستجوی روشی برای ساده و کوتاه کردن مراحل سنتز نمونه‌ها هستند و اغلب یک مرحله فرایند گرمایی را بکار می‌برند [۱۵-۱۷]. در سنتز یک نمونه سرامیک، گزنالس جولین و همکارانش [۱۷] بر تشکیل فاز مورد نظر در مرحله نخست سنتز تاکید کرده و مرحله دوم گرمایی را موجب افزایش چگالی پودر تولید شده می‌دانند. اگرچه بلور YCB یک ترکیب جذاب در زمینه اپتیک غیر خطی در ناحیه فرابنفش بنظر می‌رسد، اما پژوهش پیرامون سنتز و رشد بلور این ترکیب در مراحل اولیه خود قرار دارد. در راستای بررسی سنتز و رشد بلور غیر خطی YCB، در این مقاله نتایج سنتز پودر ایتیریم کلسیم بورات به روش واکنش حالت جامد گزارش می‌شود. در این پژوهش، سنتز براساس

یک فرایند گرمایی تک مرحله‌ای انجام شده است، که منجر به دستیابی به فرآورده در مدتی معادل نیمی از زمان گزارش شده برای این ترکیب می‌شود. سپس مشخصه‌یابی ساختاری نمونه با پراش پرتو ایکس، طیف سنجی رامان و تصویر برداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی- گسیل میدانی انجام شد.

روش آزمایش

برای سنتز ترکیبات سه تایی از نمودار فازی استفاده می‌شود که منطقه هر فرآورده را مشخص کرده باشد. از آنجا که چنین نمودار فازی برای YCB وجود ندارد [۱۸]، سنتز از طریق واکنش مقادیر بر پایه عنصرسنجی از اسید بوریک (H₃BO₃)، و کربنات کلسیم (CaCO₃) خریداری شده از شرکت مرکر و اکسید ایتیریم (Y₂O₃)، که توسط آزمایشگاه رشد بلور پژوهشکده فوتونیک تامین شد و همه با خلوص ۹۹/۹۹٪، انجام گردید. این مواد پیش از بارگذاری در بوتله پلاتینی، به مدت ده دقیقه آسیاب شده‌اند؛ این امر منجر به همگی ترکیب و فعال شد واکنش دهنده‌ها از طریق افزایش سطح تماس آن‌ها می‌شود. سنتز براساس فرایند گرمایی شکل ۱ صورت گرفت. دما-های میانی در نمودار براساس مشاهدات صورت گرفته از نمونه-های در حال سنتز در کوره انتخاب شدند. دمای ۸۵°C نزدیک به دمای تبخیر رطوبت است و دمای ۲۴۰°C دمای خروج گاز-ها بصورت تشکیل حباب بر مواد در حال سنتز در بوتله پلاتینی است که می‌تواند مربوط به تبدیل CaCO₃ به CaO باشد. دمای نهایی، ۹۵۰°C، برای انجام واکنش در نزدیکی دمای ذوب پودر YCB (۹۶۷°C) انتخاب شد. شکل‌های ۲ الف و ب نمونه را به ترتیب پس از پایان فرایند گرمایی در بوتله پلاتینی و پس از آسیاب کردن قرص تولید شده نشان می‌دهد.



شکل ۱ نمودار دما-زمان فرایند گرمایی اعمال شده برای سنتز پودر YCB.

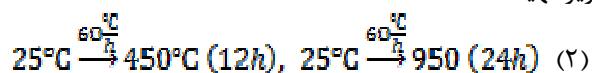


شکل ۲ پودر YCB پس از پایان فرایند گرمایی. (الف) در بوتله پلاتینی. (ب) پس از آسیاب کردن قرص.

قله پراشی و β پهنای آن در نیم ارتفاع (FWHM) بر حسب رادیان است. جدول ۲ مقادیر اندازه بلورک محاسبه شده برای چهار قله اصلی و میانگین این چهار محاسبه را خلاصه می‌کند.

بحث و بررسی

از آنجا که کد استاندارد مرجعی در پایگاه داده های XRD برای این ترکیب جدید ثبت نشده است، الگوی پراش پرتو ایکس ارائه شده توسط ارون کومار و همکارانش [۱۴] برای مقایسه در نظر گرفته شد (گوشه سمت راست شکل ۳). برای اطمینان از روش تولید پودر YCB، نخست یک نمونه با فرایند گرمایی دومرحله‌ای ارائه شده توسط ارون کمار براساس واکنش زیر تهیه شد [۱۴]:



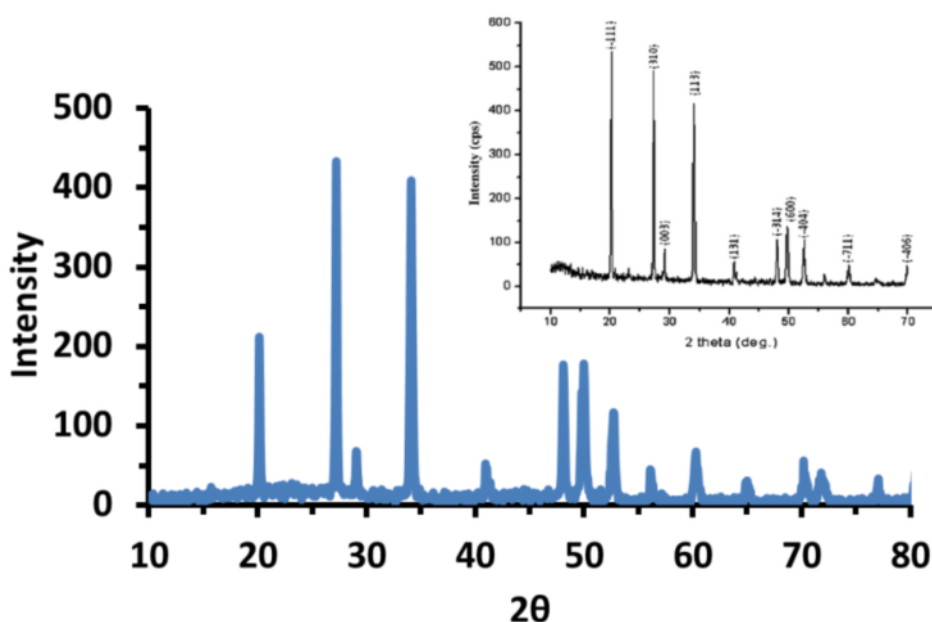
برای بررسی ساختار و ریختار پود تولید شده، پراش پرتو ایکس، طیف سنجی رامان و میکروسکوپی الکترونی روبشی-گسیل میدانی انجام شد. پراش پرتو ایکس توسط پراش سنج D8-Advance Bruker با پرتو $\text{CuK}\alpha$ انجام شد و داده‌های آن توسط نرم افزار فول پروف بررسی گردید. طیف رامان با استفاده از دستگاه Takram P50C0R10 در گستره (RS) $100-1600\text{ cm}^{-1}$ ثبت شد. برای مشاهده ریخت ظاهری نمونه از میکروسکوپ الکترونی روبشی-گسیل میدانی مدل MIRA3TESCAN-XMU استفاده گردیده و اندازه بلورک-های تشکیل دهنده‌ی دانه‌ها از رابط شرر محاسبه شد:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

که k ضریبی وابسته به شکل ذرات است و ۰/۹ در نظر گرفته شد. λ طول موج پرتو ایکس برابر با ۱/۵۴۰۶ انگستروم، θ زاویه

جدول ۲ نتایج محاسبه اندازه بلورک برای سه قله اصلی الگوی پراش پرتو ایکس پودر YCB.

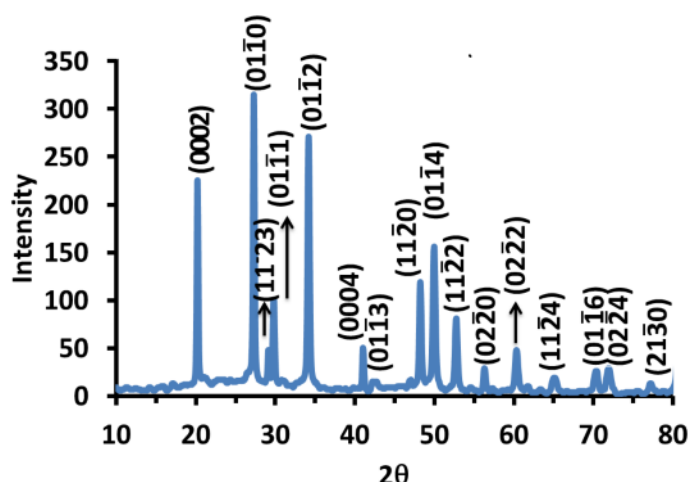
2θ (°)	β (rad)	D (Å)	$\bar{D}$ (nm)
۲۰٫۱۹۸	۰٫۰۰۳۳۵	۴۲۰	۳۶٫۱
۲۷٫۲۶۸	۰٫۰۰۳۳۵	۴۲۶	
۳۴٫۱۵۴	۰٫۰۰۴۴۶	۳۲۵	
۴۹٫۹۲۲	۰٫۰۰۵۵۸	۲۷۴	



شکل ۳ الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه YCB سنتز شده با فرایند گرمایی دو مرحله‌ای. تصویر گوشه سمت راست، طیف این ترکیب برگرفته از مرجع [۱۴] است.

تولید فرآورده مورد توجه قرار گیرد. بمنظور پالایش ساختار بدست آمده و تایید آن، داده‌های پراش پرتو ایکس به وسیله نرم افزار فول پروف بررسی شدند. با اینکه برای ترکیب YCB ساختار تک میل و گروه فضایی C_2 گزارش شده است [۱۴]، این شبیه سازی با ساختار ششگوشی و گروه فضایی $P6_3/m$ همخوانی بیشتری دارد. بر اساس تحلیل ریتولد، ثابت‌های شبکه و زاویه γ برابر با $a = 3.787 \text{ \AA}$ ، $b = 3.787 \text{ \AA}$ ، $c = 8.817 \text{ \AA}$ و $\gamma = 120^\circ$ هستند. شاخص عدم قطعیت بین الگوی پراش پرتو ایکس مشاهده شده و محاسباتی $R = 0.1$ است. نکته بسیار مهمی که از شکل ۴ آشکار می‌شود این است که شاخص صفحه‌های بلوری بازتاب کننده پرتو پرتو ایکس بسیار متفاوت از شاخص‌های گزارش شده (تصویر داخلی شکل ۳، [۱۴]) است.

در شکل ۳ الگوی پراش پرتو ایکس این نمونه آورده شده است که چنان که دیده می‌شود با الگوی ارائه شده در مرجع [۱۴] همخوانی دارد. در ادامه نمونه‌ای بر اساس فرآیند تک‌مرحله‌ای تهیه شد که الگوی پراش پرتو ایکس آن در شکل ۴ نشان داده شده است. از مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس این دو نمونه دیده می‌شود که قله‌هایی با شدت‌های تقریباً یکسان در زوایای 20.198° ، 27.268° ، 34.154° برای هر دو نمونه تکرار شده است، اما وجود قله‌هایی در زوایای 29.42° ، 42.45° ، 54.5° در الگوی پراش نمونه تک مرحله‌ای بیانگر تفاوت ساختاری این نمونه با نمونه ساخته شده طی فرآیند دومرحله‌ای است. این‌ها نشان می‌دهد که سنتز براساس یک مرحله فرایند گرمایی با دماهای میانی، در حالی که منجر به نتیجه مطلوب می‌شود، می‌تواند در کاهش نیمی از زمان و بخش عمده‌ای از هزینه



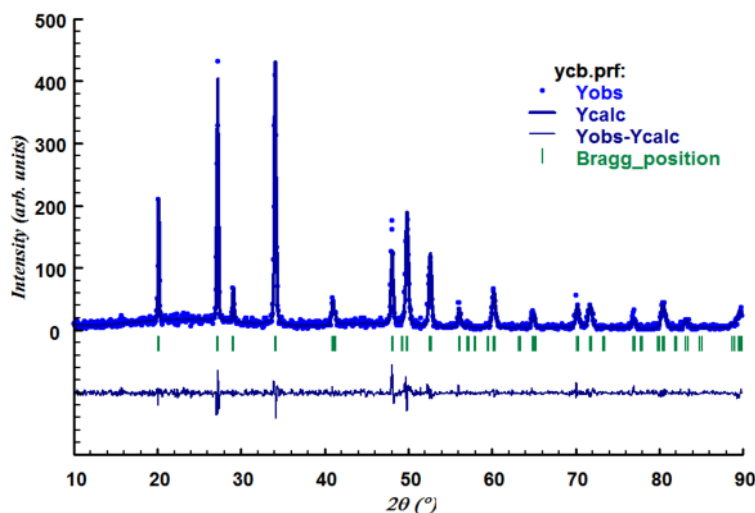
شکل ۴ الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه سنتز شده با فرایند گرمایی تک مرحله‌ای.

سبک‌تر در عدد موج‌های بالاتر و برای یون‌های سنگین‌تر در عدد موج‌های کوچک‌تر دیده می‌شوند [۲۰، ۱۹]. بنابراین قله آشکار شده در 90 cm^{-1} مربوط به Y^{3+} و قله‌های در 205 و 280 cm^{-1} مربوط به حرکت‌های انتقالی و نوسانی Ca^{2+} هستند. قله‌های ناحیه 342 تا 429 cm^{-1} مربوط به نوسانات شبکه و حرکت‌های انتقالی واحدهای BO_3 و BO_4 هستند [۱۲]. قاعده عدد موج‌های کوچک‌تر برای عناصر سنگین‌تر در مورد گروه‌های آنیونی نیز صادق است. قله‌های 477 cm^{-1} و 514 cm^{-1} مربوط به مدهای خمشی واحدهای BO_4 هستند [۱۲]. قله‌های شدید در 574 cm^{-1} و 734 cm^{-1} به مد کششی BO_4 متقارن نسبت داده می‌شوند [۲۱]. قله‌های در گستره 634 – 693 cm^{-1} وابسته به مدهای خمشی واحدهای BO_3 هستند [۲۰]. قله 936 cm^{-1} مربوط به کشش متقارن BO_3 و قله‌های 1253 – 1493 cm^{-1} مربوط به کشش نامتقارن واحد-های BO_3 و BO_4 هستند [۲۰، ۱۲]. برای بررسی شکل و ریخت سطحی پودرهای تولید شده، میکروسکوپی روبشی-گیسل میدانی انجام شد (شکل ۷). شکل ۷ الف نشانگر تشکیل ذرات متراکم با قطر $20\text{ }\mu\text{m}$ است. چنان که در شکل ۷ ب با بزرگنمایی بیشتر می‌توان دید در دانه‌ها دارای یک ضلع زاویه-دار با زاویه بیش از 90°C هستند که وقتی به هم می‌چسبند ذرات شکل ۷ الف را تشکیل می‌دهند. محاسبه متوسط اندازه بلورک‌ها با استفاده از رابطه شرر برای چهار قله اصلی (جدول ۲)، نشان می‌دهد که این دانه‌ها از بلورک‌هایی با میانگین اندازه 36 nm تشکیل شده‌اند. این سطوح صاف و همگن نقش عمده-ای در پاسخ اپتیکی پودر تولید شده، از جمله لومینسانس، دارد

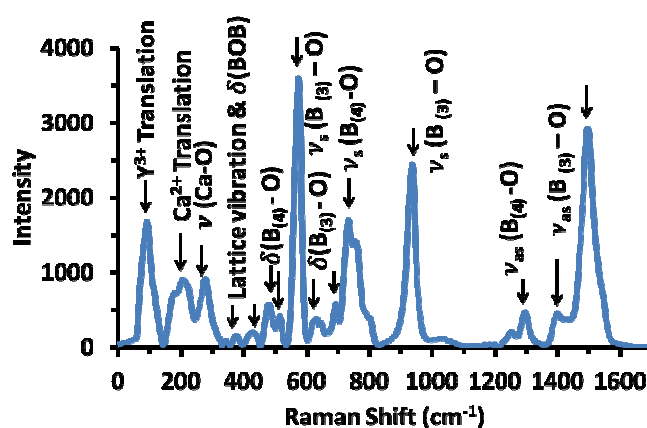
الگوهای پراش تجربی، محاسباتی و اختلاف آن‌ها در شکل ۵ نمایش داده شده‌اند. داده‌های بلورشناسی LCB نشان می‌دهد که گروه آنیونی از حلقه‌های B_5O_{12} تشکیل شده که از طریق پیوندهای کووالانسی به یکدیگر متصل شده و یک لایه نامتناهی را در صفحه (a-b) تشکیل می‌دهند. هر دو لایه از طریق تشکیل پیوندهای واندوالسی با یون‌های Ca^{2+} در راستای محور c به یکدیگر متصل می‌شوند و اتم‌های La^{3+} درون لایه آنیونی قرار دارند. هر B_5O_{12} از ۲ گروه آنیونی سطح BO_3 و سه گروه آنیونی چاروجهی BO_4 تشکیل می‌شود [۱۰]. با توجه به تحلیل ریتولد انجام شده برای نمونه YCB تهیه شده در این پژوهش، پیوندهایی با زوایای 106.5801° – 102.86595° : $(O_1)-(B)-(O_2)$ که مشخصه پیوندهای چار وجهی (109.5°) هستند و همچنین پیوندهایی با زوایای 121.81263° – 127.94059° : $(O_1)-(B)-(O_1)$ که مشخصه ساختارهای سه گوشه مسطح با زاویه 120° هستند، تعیین شد. همچنین زاویه بین دو گروه BO_4 مجاور 44.65867° : $(B)-(O)-(B)$ و بین یک BO_3 و یک BO_4 برابر با 161.54132° – 129.38283° : $(B)-(O)-(B)$ بدست آمد. این داده‌ها بیانگر وجود گروه آنیونی مشابه LCB برای YCB است. از آنجا که نوسانات خمشی و کششی رامان مشخصه و اثر انگشت واحدهای ساختاری هستند، طیف‌سنجی رامان برای شناسایی گروه‌های آنیونی پودر تولید شده و تایید داده‌های تحلیل ریتولد انجام شد. طیف رامان پودر تولید شده در شکل ۶ آورده شده است. بطور کلی، مدهای مربوط به حرکت انتقالی و نوسانی کاتیون زیر 300 cm^{-1} رخ می‌دهد که برای یون‌های

برای لانتانیم بورات‌هایی مانند LaBO_3 و LaB_3O_6 بترتیب ۶۶ و ۷۳ نانومتر بوده است [۲۲].

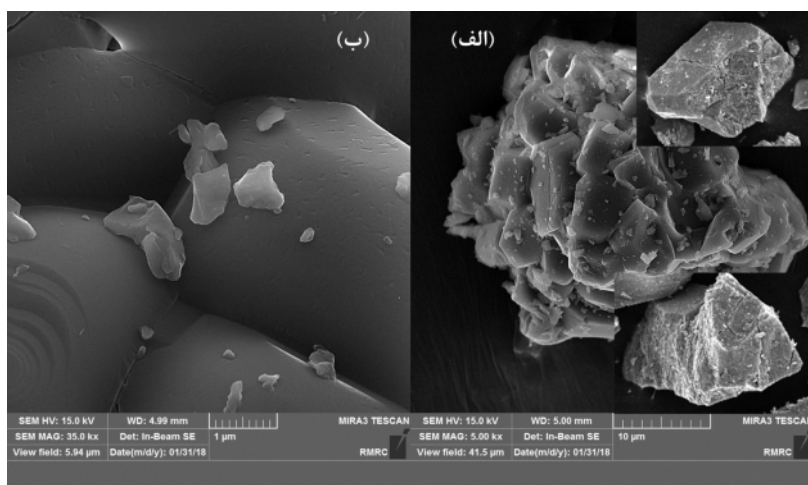
و اندازه آنها در گستره ابعاد گزارش شده برای خاکی نادر- بورات قرار دارد که درستی این ویژگی در حال بررسی است [۲۲،۴]. برای مقایسه، میانگین اندازه بلورک‌های گزارش شده



شکل ۵ نتایج شبیه سازی الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) برای پودر YCB توسط نرم افزار فول پروف.



شکل ۶ طیف رامان نمونه YCB سنتز شده با فرایند گرمایی تک مرحله‌ای.



شکل ۷ تصاویر FE-SEM. نمونه سنتز نشده با فرایند گرمایی تک مرحله‌ای با دوبرگنمایی (الف) 5kx و (ب) 35 kx که دانه‌هایی همگن با سطوحی صاف را نشان می‌دهد.

برداشت

ترکیب ایتریم کلسیم بورات به روش واکنش حالت جامد سنتز شد. اگرچه سنتز طی دو مرحله فرایند گرمایی به نتیجه مطلوبی می‌رسد، اما یک مرحله فرایند گرمایی با دماهای میانی، منجر به نتیجه‌ای مشابه و در ضمن کاهش نیمی از زمان و هزینه سنتز می‌شود. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های سنتز شده با مرجع موجود همخوانی دارد و تحلیل داده‌ها با استفاده از نرم افزار فول پروف ساختار شناسی را برای آن‌ها تایید می‌کند. وجود واحدهای ساختاری BO_3 و BO_4 از طریق وجود پیوندهایی بترتیب با زوایای 121° – 127° و 102° – 106° در تحلیل ریتولد مشخص شد. طیف‌سنجی رامان حضور قله مشخصه هر دو گروه آنیونی را تایید کرد. قله‌های 936 cm^{-1} و 1493 cm^{-1} بترتیب مربوط به مدهای کششی متقارن و نامتقارن BO_3 ، و قله‌های 574 cm^{-1} و 734 cm^{-1} منسوب به مد کششی متقارن BO_4 هستند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی- گسیل میدانی تولید پودری از دانه‌های متراکم همگن به هم چسبیده با سطوحی صاف را نشان می‌دهد که کیفیت پودر تولید شده به روش تک مرحله‌ای را مطلوب ارزیابی می‌کند.

مراجع

- [5] Yicheng W., Jianguo LIU, Peizhen F., Junxing W., Fan G., Guiwen Z., "A New Class of Nonlinear Optical Crystals $\text{R}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}$ (RCB)", Proceedings of the SPIE 3556 (1998) 8-13.
- [6] Junxin Wang, Peizhen Fu, Yicheng Wu, "Top-seeded growth and morphology of $\text{La}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}$ crystals", Journal of Crystal Growth 235(2002)5-7.
- [7] Fangli Jing, Yicheng Wu, Peizhen Fu, "Growth of $\text{La}_2\text{CaB}_{10}\text{O}$ Single crystals from $\text{CaO-Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ flux", Journal of Crystal Growth 285 (2005) 270-274.
- [8] Xu X. W., Chong T.C., Zhang G.Y., "Growth and optical properties of a new nonlinear optical lanthanum calcium borate crystal", Journal of Crystal Growth 237-239 (2002) 649-653.
- [9] Senthilkumar M., Kalidasan M., Sugan, Dhanasekaran R., "Crystal growth of lanthanum calcium borate (LCB) single crystals from melt and its characterization", Journal of Crystal Growth 362 (2013) 202-206.
- [10] Arun Kumar R., "Recent advances in rare earth-based borates single crystals: Potential materials for nonlinear optical and laser applications", Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 59 (2013) 113-132.
- [11] Xinyuan Zhang, Yang Wu, Yin Li, "Growth and spectroscopic properties of Sm-doped LCB crystal", Journal of Crystal Growth 399 (2014) 39-42.
- [12] Szymborska Małek K., Ptak M., Tomaszewski P.E., Majchrowski A., "Raman and IR spectroscopic study of a nonlinear optical crystal, $\text{La}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}$ ", Vibrational Spectroscopy, 82 (2016) 53-59.
- [13] Faxian Shan, Ying Fu, Guochun Zhang, Tianxiang Xu, Xinyuan Zhang, Yicheng Wu, "Growth and spectroscopic properties of Tb^{3+} doped $\text{La}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}$ crystal", Optical Materials, 49 (2015) 27-31.
- [14] Arun Kumar R., Arivanandhan M., Dhanasekaran R., Hayakawa Y., "Growth and characterization of a novel nonlinear optical borate crystal – Yttrium calcium borate (YCB)", Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 110 (2013) 391-394.
- [15] Battiston S., Fanciulli C., Fiameni S., Famengo A., Fasolin S., Fabrizio M., "One step synthesis and sintering of Ni and Zn substituted tetrahedrite as thermoelectric material", Journal of Alloys and Compounds 702 (2017) 75-83.
- [1] Yi Yang, Xingxing Jiang, Zheshuai Lin, Yicheng Wu, "Borate-based ultraviolet and deep-ultraviolet nonlinear optical crystals", Crystals 7 (2017) 1-16.
- [2] Shu Guo, Fei Liang, Lijuan Liu, Mingjun Xia, Zhi Fang, Ruofei Wu, Xiaoyang Wang, Zheshuai Lin, Chuangtian Chen, " $\text{LiSr}_3\text{Be}_3\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_4$: A New Ultraviolet Nonlinear Optical Crystal for Fourth-harmonic Generation of Nd: YAG Lasers", New Journal of Chemistry 37 (2017) 4269-4272.
- [3] Shiv Halasyamani P., Weiguo Zhang, "Viewpoint: Inorganic Materials for UV and Deep-UV Nonlinear Optical Applications", Inorganic Chemistry 56 (2017) 12077-12085.
- [4] Selda Sari, Fatma Tugce Senberber, Meral Yildirim, Azmi Seyhun Kipcak, Sureyya Aydin Yuksel, Emek Moroydor Derun, "Lanthanum borate synthesis via the solid-state method from a La_2O_3 precursor: Electrical and optical properties", Materials Chemistry and Physics 200 (2017) 196 – 203.

- [20] Frost R. L., López A., Xi, Y., Graça, L. M., and Scholz, R., "A Vibrational Spectroscopic Study of The Borate Mineral Takedaite $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ ", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 132 (2014) 833–837.
- [21] Janda R., Heller G., "IR- und Raman Spektren Isotop Markierter Tetra- und Pentaborate," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 36 (1980) 997- 1001.
- [22] Xia Wang, Pan Liang, Hong-Sheng Huang, Zhi-Hong Liu, "Preparation of $\text{LaB}_3\text{O}_6: \text{Eu}^{3+}$ phosphors by a facile precursor method and their luminescent properties", *Materials Research Bulletin* 52 (2014) 112–116.
- [16] Co'rdoba J.M., Alcal'a M.D., Avil'es M.A., Sayagu'es M.J., Gotor F.J., "New production of $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ -based cermets by one step mechanically induced self-sustaining reaction: Powder synthesis and pressureless sintering", *Journal of the European Ceramic Society* 28 (2008) 2085–2098.
- [17] Gonzalez-Julian J., Onrubia S., Bram M., Guillon O., "Effect of sintering method on the microstructure of pure Cr_2AlC MAX phase ceramics", *Journal of the Ceramic Society of Japan* 124 (2016) 415-420.
- [18] Zhang Y., Chen X.L., Liang J.K., Xu T., Xu Y.P., "Phase relations in the system $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-CaO-B}_2\text{O}_3$ ", *Journal of Alloys and Compounds* 327 (2001) 132–135.
- [19] Ray L. Frost, "Raman spectroscopy of selected borate minerals of the pinakiolit'e group", *J. Raman Spectroscopy* 42 (2011) 540–543.